



TITLE:

OH分子の帯スペクトル

AUTHOR(S):

北川, 徹三

CITATION:

北川, 徹三. OH分子の帯スペクトル. 物理化学の進歩 1936, 10(5): 287-300

ISSUE DATE:

1936-10-30

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/46060>

RIGHT:

OH 分子の帯スペクトル

北 川 徹 三

〔I〕 帯スペクトルに依る OH
の確認

〔II〕 OH 帯の微細構造

(1) 帯の二重項的構造

(2) P, Q, R 枝

(3) +, - 項と Λ 型重複

(4) 結合法則

(5) 分子恒数の計算

〔III〕 OH 帯の振動分析

(1) 振動分析

(2) OH 分子の $U(r)$ 曲線

結 語

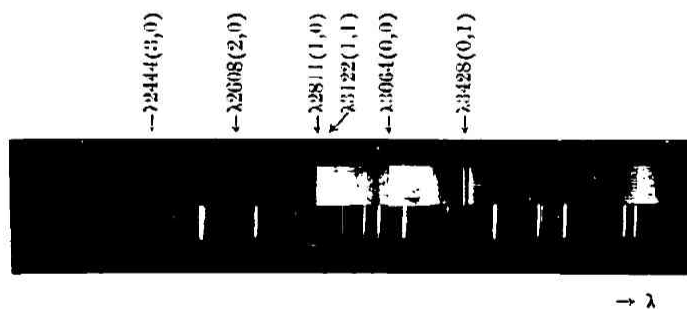
本稿は本誌第7巻所載の紹介論文¹⁾「分子スペクトルより見た酸素の分子構造」の続編となるべき積りにて草した。併せて御判讀を乞ふ。

〔I〕 帯スペクトルに依る OH の確認

空気中にて水素瓦斯を燃焼せしむる場合の焰、或は之に酸素を供給した場合の所謂酸素水素焰に於て、最も盛に化學反應が起り水の生成が行はれてゐる部分より、顯著な紫外線の輻射が現はれる。かゝる焰の紫外スペクトルは、多數の帯スペクトルより成り、一の帯系を構成してゐる。俗に此の帯系は之れ迄「紫外水蒸氣帯」と稱せられてゐた。其のスペクトル寫眞は第一圖の如くである。

第一圖 酸素水素焰のスペクトル (OH 帯系)

(比較スペクトル(下): 水銀燈)



一般に此の如き帯系は、分子内部に於て特有の電子轉移が行はれ、初の分子状態より一定のエネルギーを吸収して、第二の分子状態に迄勵起せられ、而して次で光を放つて再び第一の分子状態に歸る際に現はれるものである。第一圖に於て強

度の最も大なる帯は 3064\AA に在つて、此のエネルギーは約 92.3 kcal に相當してゐる。即ち 92.8 kcal のエネルギーに依りて分子内に電子轉移を起す如き分子、言ひ換ふれば「紫外水蒸氣帯」に於て其の擔體たるべき分子は、實は水蒸氣ではなくて OH 自由基である。

「紫外水蒸氣帯」の擔體が OH 自由基である事の確證は、多くの實驗結果に依りて漸次明かにせられた。先づ第一に此の帯系が現はれる條件として、酸素及水素が同時に存在する事を必要とし、酸素或は水素のみ在る場合には現はれない。第二に酸素及び水素以外の第三物質の存在には全然無關係である。随つて此帯系の擔體は、必ずしも水蒸氣分子 H_2O であるとは限らないが、必ず H と O との化合物でなければならない事が分る。

Watson²⁾ は後に述べる帯スペクトルの微細構造分析の方法により、此の帯の擔體となるべき

分子の慣性能率を求めたが、其値は擔體分子を H_2O であると考へては餘りに小に過ぎる事を認めた。一方多くの分子の帯スペクトルの研究より、一般に水素原子と他の一個の原子とより成る水素化二原子分子のスペクトルが、一種の特徴を有する事が見出され、 L 紫外水蒸氣帯⁷⁾も亦此の L 水素化物スペクトル⁷⁾の中に入る事が明かとなつた。随つて擔體分子を OH なる二原子分子と考へる事に依り、先きに Watson の求めた慣性能率及原子核間の距離等の値は最も良く解釋せられる事になる。第一表に於て FH, OH, NH, CH 等の水素化物分子の慣性能率及核間距離の値⁸⁾は、周期律の順に従つて漸次に變化し、OH 分子も亦適當な位置に位する事が分る。

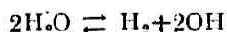
第一表 水素化物分子の慣性能率と核間距離

	FH	OH	NH	CH	BI	BeH	LiH
慣性能率 $I_c(10^{-40}\text{gr cm}^2)$	1.322	1.454	1.81	1.91	2.286	2.69	3.75
核間距離 $r_e(10^{-8}\text{cm})$	0.864	0.964	1.08	1.12	1.226	1.340	1.6

然し茲に云ふ OH なる擔體分子は、果して中性の OH 分子であるか又は其のイオンであるかと云ふ疑が起る。是に對して次の如き Mecke の法則がある。分子内に有する電子數に依つて帯スペクトルの多重性が決定し、電子數が奇數ならば多重性は偶數、電子數が偶數ならば多重性は奇數である (第二表参照)。但し帯の多重性 (Multiplicity) に就ては後述する。随つて帯の多重性を觀測する事に依つて、其擔體分子が何れの電子數を有するかが決まり、分子が中性であるか又は荷電を有するかが決定される。故に若し擔體分子が中性の OH ならば總電子數は 7 を有するが故に帯は二重項でなければならない。之に反して若しイオン (OH^+ , OH^-) ならば電子數は偶數となるが故に、帯は一重項又は三重項とならねばならない。然るに實測の結果は OH 帯は二重項を有する (後節参照) が故に此の擔體は中性分子 OH である。*

斯くの如くして、帯スペクトルの分析に依り實際に OH 分子が自由に氣相中に於て存在し得る事が明かとなり、水素の燃焼反應中に或は水蒸氣中の放電に於て中間生成體として生成せられてゐると云ふ事が分つた。斯くして分子スペクトルの研究の進歩と共に、今迄化學者の手に取扱はれ得なかつた新しい分子種が多數見出されるに至つた。例へば OH 分子の他に NH, CH, CC 或は AlH, HgH, HgCl, CaH, MgCl 等の化學的に不安定なる不飽和分子が之である。是等の分子は化學的に非常に活性であるから、化學反應機構中に於て反應の中間生成物として重要な役割を爲してゐる事は明かな事實である。

即ち Bonhoeffer 及 Haber⁹⁾ は始めて OH 分子を化學反應機構中に導入し、所謂 Haber 連鎖反應の形式を提唱した事に就ては、本誌⁶⁾に城野博士の紹介がある。又高溫度 (1200°C 以上) に加熱した水蒸氣の吸収スペクトルに於て Bonhoeffer 及 Reichardt¹⁰⁾ は OH 帯系の吸収帯を認めた。之より H_2O の熱分解平衡に於て



なる反應が存在する事を論じてゐる。

OH の分子スペクトルは水素の燃焼の際のみならず、又 H を含む化合物例へば種々の炭化

* 最近に於て OH^+ イオンを擔體とする帯スペクトルが水蒸氣中の放電に於て見出された。此の帯は三重項を有する。(Loomis & Brandt¹¹⁾)

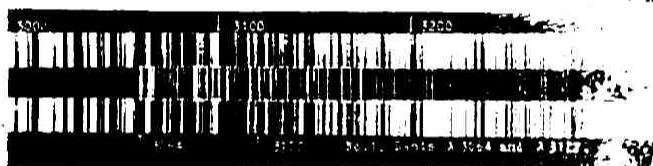
水素の燃焼や爆発の際にも, 他の CH 或は CC 帯系と相伴つて現はれて来る。是等の二原子分子の内部構造を知り, 又慣性率及原子核間距離等を求め, 或は振動エネルギー又は分子解離熱等を測るには, 前述の如く帯スペクトルの特種の分析 (Analysis) が必要である。帯スペクトルの分析方法には一般に二種ある。即ち [A] 帯の微細構造分析 (或は廻轉分析) 及び [B] 帯頭分析 (或は振動分析) である。先の紹介論文に於ては鹽素分子を例にとつて帯頭分析を論じたので, 今回は特に帯の微細構造分析に就て述べようと思ふ。其の實例として OH 帯スペクトルを選ぶ事にする。

[II] OH 帯の微細構造

(1) 帯の二重項的構造

第一圖は酸素水素焰の光を, 水晶分光寫真器にて撮りたる焰の紫外スペクトル寫眞である。所謂 OH 帯系は紫外領域の $\lambda 3500\text{\AA}$ より $\lambda 2400\text{\AA}$ の間に散在する約 20 個の帯より成つてゐる。是等の帯の中, $\lambda 3064\text{\AA}$ に帯頭を有する帯は最も強度が大にて, 特に (0, 0) 帯と稱せられる。OH 帯系の特徴は, 是に属する帯は總て短波長側に帯頭を有し, 長波長側に暈してゐる事である。

第二圖 OH 帯の構造 ($\lambda 3064$ 及 $\lambda 3122$ 帯)

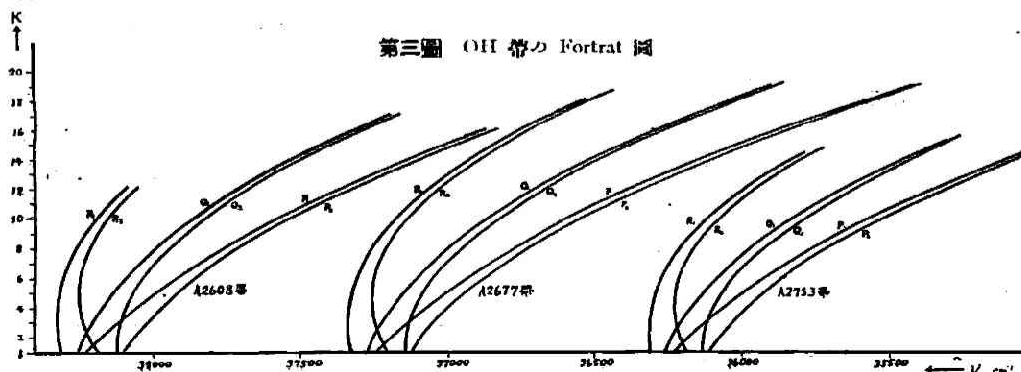


第二圖に於て,

第一圖より更に大なる分散度の格子分光寫真器にて, OH 帯を特に擴大して撮影したスペ

クトル寫眞を掲げる。⁹⁾ 第二圖に於て, 帯は更に微細なる多數の帯線より成り, 帯線は短波長の方に到る程, 互に密集して所謂帯頭を形造つてゐる事が分る。圖に於ては $\lambda 3122$ 帯の帯頭は $\lambda 3064$ 帯の尾部に相重なつてゐる。即ち帯の微細構造は甚だ複雑であつて, 一見すれば多數の帯線の配列は甚だ不規則であるかの様である。然し今 $\lambda 2608$ 帯を一例にとり, 其の帯線の波数 ν を横軸に, 縦軸に帯線の番號に相當する整数値 (廻轉量子數 K) をとりて圖に表はせば, 第三圖の如くなり總ての帯線は數個の極めて規則正しき曲線 (拋物線) 上に乗る事が明かになる。即ち今迄不規則な配列と見えてゐたものは, 實は規則正しい數群の線の重複であつた事に氣附く。而して帯頭は拋物線の頂點附近に於て, 帯線が重なり合ふ現象に他ならない事が分る。

第三圖 OH 帯の Fortrat 圖



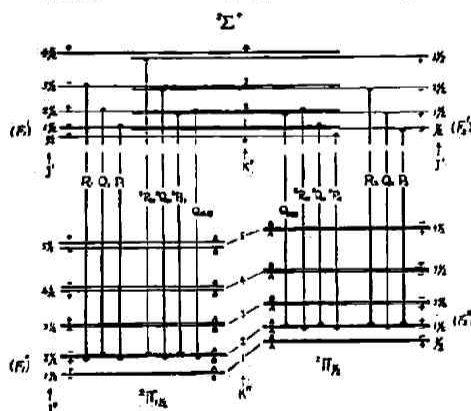
第三圖に於ける一の曲線上に乗る帯線群を枝 (Branch) と名付ける。λ2608 帯は6枝の帯線より成つて居る事が分る。而して其の特徴は6枝の中、各2枝宛が互に對を爲してゐる事で、2個宛對を爲せる3對の枝より成つてゐる。即ち此の帯は二重項的構造を呈してゐると云はれる。随つて各枝を順次に波長の短かいものより $R_1, R_2; Q_1, Q_2;$ 及 P_1, P_2 と名付ける事が出来る。λ2608 帯に限らず OH 帯系に屬する總ての帯は、皆之と同様な微細構造を有してゐるものである。第二圖に於ても此の二重項構造は帯の暈せる長波長部分に於て、2本宛の線對 (P_1 及 P_2 帯線より成る) となつて明かに認められる。

(2) P, Q, R 枝

第三圖の如き圖形を Fortrat 圖と云ふ。Fortrat 圖は單に實驗結果の整理に他ならないが、然し此の圖式に現はされた規則正しさは、其の背後に藏された分子構造に歸因してゐる事を表はしてゐる。それでは如何なる分子構造を假定すれば、Fortrat 圖に於ける $P_{1,2}, Q_{1,2}$ 及 $R_{1,2}$ 枝の生成を説明する事が出来るか。

一般に一のスペクトル線(茲では帯線)は上下二のエネルギー水準(茲では廻轉水準)間の電子轉移に依つて現はれる。故に帯線間の關係を知るには、分子のエネルギー水準を知らねばならない。第四圖⁽¹⁾は OH 分子の廻轉エネルギー水準圖である。上半分は OH の勵起状態 $^2\Sigma^+$ に於ける、又下半分は正規状態 $^2\Pi$ に於ける或る任意の一の振動状態に於ける廻轉エネルギー水準を表はしてゐる。

第四圖 OH 分子の廻轉エネルギー水準圖



廻轉エネルギーは一般に量子化せられてゐるが故に、各廻轉水準には夫々量子数が附隨する。圖に於ける K (K' 及 K'') は此の廻轉量子数である。而して K の値は常に整數値をとり、其の最初の數字は分子状態 ($^2\Sigma$ 及び $^2\Pi$) に依つて異なる。即ち

$$K = A, A+1, A+2, \dots \quad (1)$$

茲に A は分子の電子状態を規定する量子数にて、 $A=0$ なる時は Σ 状態、 $A=1$ なる時は Π 状態及び $A=2$ なる時は Δ 状態等と約束せられてゐる。故に(1)式により、 Σ 状態に於ける K' 値は 0, 1, 2, 3, ……

等の値を取るが、 Π 状態にては K'' 値は 1 より始まり 1, 2, 3, ……等の値をとる。(第四圖参照)

然るに K なる廻轉量子数* には、分子内の電子のスピン運動が考へに入れて居ない。OH 分子には奇數個の電子がある。故に電子對を作り得ない一個の電子は自由であり、其のスピン角運動量は分子全體の角運動量に影響を及ぼし得る。分子全體の角運動量の方向に對して此の電子スピンの角運動量の方向が一致するか又は反對であるかに随つて、其の合成値には二種の異なる値が現はれる。 J を以て電子スピンをも考慮に入れた場合の廻轉量子数とすれば、電子スピンの量子数は常に $\frac{1}{2}$ であるから

* K は Hund の Case b に限り存在する。

$$J = K \pm \frac{1}{2} \dots\dots\dots (2)$$

となる。

随つて同一の K 値に對して、二種の J 値を生じ、其の結果一定の K 値を有するエネルギー水準線は、僅かに廻轉エネルギーを異にせる $J = K \pm \frac{1}{2}$ なる二個の水準に分割する。是が二重項を表はす原因である。第四圖に於て假りに之等を F_1 水準 ($J = K + \frac{1}{2}$) 及 F_2 水準 ($J = K - \frac{1}{2}$) と名付ける。

此の如き水準分割の原因は電子スピンの依るものであるから、此の現象をスピン重複 (Spin doubling) と稱する。 $^2\Sigma$ 及 $^2\Pi$ なる記號の左肩に附した數字2の意味はこれが上の如き二重項なる事を表はしてゐる。 $^2\Pi$ にては F_1 及 F_2 水準を夫々 $^2\Pi_{3/2}$ 及 $^2\Pi_{1/2}$ と記す。此の場合同一の K 値に對して、廻轉エネルギーの値は $^2\Pi_{3/2}$ の方が $^2\Pi_{1/2}$ より低い。*)

從つて斯くの如き二重項の現象は、分子の有する電子数が奇數なる場合に限り現はれる事が分る。(〔1〕参照) 若し電子数が偶數ならば、一重項或は三重項が現はれる。第二表は水素化合物分子の電子数と多重性との間の關係を示してゐるが、水素と結合せる他の原子の週期律の順に從つて分子内の電子数は交互に偶數及び奇數となり、多重性は之に對應して亦交互に奇數、偶數を繰り返へす事が分る。

第二表 水素化合物分子の電子数と多重性との關係; () 内は電子數

多重性	一重項	二重項	一重項	二重項	一重項及三重項	二重項	一重項
I 周期	LiH (4)	BeH (5)	BH (6)	CH (7)	NH (8)	OH (9)	FH (10)
II 周期	NaH (12)	MgH (13)	AlH (14)	SiH (15)	PH (16)	HCl* (17)	HCl (18)

[SH(17), 未發見]

次に實際に於て、勵起 ($^2\Sigma$) 及正規 ($^2\Pi$) 状態の廻轉水準間に轉移が起きた場合を考へて見よう。二つの廻轉水準の廻轉量子数を夫々 J' , K' 及 J'' , K'' とすれば、今兩項間の轉移に際して、 $J' \rightarrow J''$ 及 $K' \rightarrow K''$ なる量子數の變化があつたとすれば、是等の量子數の間には次の關係を満足しなければならない。

$$\Delta J = \pm 1, 0 \dots\dots\dots (3)$$

$$\Delta K = \pm 1, 0 \dots\dots\dots (4)$$

茲に ΔJ 及 ΔK は夫々 $J' \sim J''$ 及 $K' \sim K''$ の差を表はしてゐる。是等の關係を夫々 J 及 K の選擇律と稱する。

今先づ J の選擇律(3)に従へば、一定の J'' 値に對しては次の如き三種の轉移が可能になる。

枝	$[J'$ 値]	$[J''$ 値]	ΔJ
R	$J+1$	J	$+1 \dots\dots\dots (5a)$
Q	J	J	$0 \dots\dots\dots (5b)$
P	$J-1$	J	$-1 \dots\dots\dots (5c)$

(5a), (5b) 及 (5c) は各一組宛の帶線群を表はして居る。之等を順次 R, Q 及 P 枝と名付

* 記號の右下には $\Omega = \Lambda \pm \Sigma$ の値を附ける。 $^2\Pi$ にては $\Lambda = 1$ 及 $\Sigma = \pm 1$ なる故に、 $\Omega = \frac{3}{2}$ 及 $\frac{1}{2}$ となる。 $^2\Pi_{3/2}$ 及 $^2\Pi_{1/2}$ の中、前者の方がエネルギーが高ければ $^2\Pi_{reg}$, 又其の反對なれば $^2\Pi_{inv}$ と記す事もある。OH は後の例に屬する。

ける。結局 J の選擇律に依つて三組の帶線群が現はれる事になる。之は第三圖 Fortrat 圖に於ける R, Q, P 枝に相當するものである。

然るに $^2\Sigma$ 及 $^2\Pi$ は二重項であるから、之等の項は又夫々 F_1 及 F_2 水準なる二宛の廻轉状態に分れる。故に $^2\Sigma \rightarrow ^2\Pi$ なる轉移に際して、 F_1 水準間及 F_2 水準間の二種の轉移が可能になる(第四圖)。之等二種の轉移に際して、夫々エネルギー差の相異に依り互に波長を異にせる R, Q, P 枝を生ずるが故に、結局總計6枝を現はす事になるのである。第三圖に於ける R_1, Q_1 及 P_1 枝は F_1 水準間、及び R_2, Q_2 及 P_2 枝は F_2 水準間の轉移に依る枝に相當する。

$R_{1,2}, Q_{1,2}$ 及 $P_{1,2}$ の轉移を第四圖に於て、夫々二個の廻轉水準を結ぶ縦の線にて示してゐる。圖によりて明かな通り是等の轉移は凡て J の選擇律を満足すると同時に、亦 K の選擇律 (4) をも満足して居る。而も是等の六枝に於ては $\Delta J = \Delta K$ である。斯くの如き枝を特に主枝 (Main branch) と稱し轉移の確率の最も大なる(即ち強度最も大なる)帶線である。此の他に衛枝 (Satellite branch) と稱する帶線がある。* 之は J 及 K の選擇律を同時に満すか、或は K の選擇律は時に破れ ($\Delta K = \pm 2$) 得る場合があり、而も ΔJ は常に ΔK 等しく無い。OH に於ては前者に比べて強度が非常に小さい。是等も亦 Fortrat 圖式に於て各別々の拋物線上に乗るものであるが、第三圖に於ては之は省略した。即ち「OH 帶系」に屬する帶は、審しく云へば6の主枝と6の弱い衛枝との合計12枝より成つてゐるものである。

(3) +, - 項と A 型重複

前節の J 及 K 量子數に關する選擇律は R, Q, P 枝を選定したが、此の他に尙一つ満足せなければならぬ重要な選擇律がある。それは+, - 選擇律である。

第四圖に於て見る如く、各廻轉水準は總て+或は一符號の何れかに屬してゐる。而して電子轉移に際しては必らず+と一項との間に結合が起り、+と+項或は-と一項との間には決して轉移は起り得ない。これが+, - 項間の選擇律である。第四圖に示された轉移に於ては12枝共に皆此の+, - 選擇律を嚴密に守つてゐる。OH の $^2\Sigma \rightarrow ^2\Pi$ 轉移に際しては、以上述べた三種の重要な選擇律に支配せられて轉移の數は大いに制限を受け、考へ得る可き無數の轉移の中より可能なるもののみが選出されるのである。

水蒸氣の放電管に於て Fortrat¹⁰⁾ 及 Watson¹¹⁾ 等に依つて見出された Q_{1A1B} 及 Q_{2A2B} なる弱い枝がある(第四圖)。是等の枝は Unorthodox satellite branches と呼ばれ明かに $++ \rightarrow +$ 轉移にて上述の禁制を破つてゐるものである。最近田中⁹⁾ 氏の研究に依れば酸素水素焰より發光する OH 帶 (2811 帶) に於ては是等の禁制枝の痕跡をも見出され得なかつた。之は即ち焰の如き化學反應に伴ふ發光に於ては此の選擇律は完全に満足せられてゐる事を表はしてゐる。只放電管に於ては電場の影響の爲にこの禁制は屢々破れる事があるのである。

次に各廻轉項の何れが+或は一項に屬するかと云ふ事は、量子力學的に決められるもので茲では其結果のみを述べる。** +, - 符號の附け方は Σ 及 Π 項に依つて同じでない。 Σ 項に

* 第四圖に於ける $^2R_{2,1}, ^2Q_{2,1}, ^2P_{2,1}; ^2R_{1,2}, ^2Q_{1,2}, ^2P_{1,2}$ なる帶線は之を表はす。

** 量子力學に於ける分子の對稱的性質に依るもので、分子状態を表はす固有函數が、總ての原子核及電子の位置坐標に -1 を乗ずる場合に、符號を變ずるか否かによつて、夫々+項及-項と決める。

分子の對稱的性質には尙此の他に gerade 及 ungerade (g, u 對稱) 及び symmetrisch 及 antisymmetrisch (s, a 對稱) の二の區分法があるが、是等は OH 分子に於ては關係無く、唯同一の二原子より成る分子 (Cl_2, O_2 等) に於てのみ存在する對稱性である。

於ては, $K=0, 1, 2, 3, \dots$ 水準に随つて, 交互に+, 一項が現はれる. 而して $K=0$ の水準が+項なるが故に是を表はすに Σ^+ と記す事もある. 之に反して NH, O_2 等の分子に於ては, $K=0$ の水準が-項より始まるが故に Σ^- と記す. 後者の方が例が少ない.

Π 項に於ては之と全く趣きを異にして, K 及 J の一定の値に相應する一水準は, 更に分割して極く接近した二水準 A 及 B (第四圖)となり, 其中の一は+項他は一項となる. 従つて此の場合には Σ 項に於ける如く Σ^+ 或は Σ^- の區別は不必要である. 此の如きエネルギー水準の分割する現象は, 前述のスピン重複と全然異なり, 之を A 型重複 (A -type doubling)と稱する. A 型重複は電子スピンとは全く無關係であつて, 分子の廻轉運動に依つて生ずる磁場の影響に依るものである.

A は分子内電子の軌道運動による角運動量の分子軸方向への射影成分を表はす量子数であるが, A の方向が分子軸の方向と同一であるか又は反對であるかに随つて, 分子全体のエネルギーに僅少の差を生ずる. 若し分子が静止してゐる時には, 廻轉に依る磁場は零にて $\pm A$ の二方向に依るエネルギーの差は無くなり所謂縮退 (degeneration) の現象を現はしてゐるが, 一度分子の廻轉が始まれば生じた磁場の爲に此の縮退は壊れ, 廻轉の激しくなる程 (即ち磁場の強くなる程) 益々 $\pm A$ の二方向に依る分子エネルギーの差は大きくなる, 随つてエネルギー水準の分割が起る. 之が A 型重複の現はれる原因である.¹²⁾

今若し A の値が0ならば, $\pm A$ の二方向に依る差異は分子廻轉が幾ら激しくなつても現れ得ない筈である. 随つて一般に Σ 項 ($A=0$) に於ては A 型重複は認められない. 又 A 型重複は電子スピンとは無關係であるから, 如何なる多重性の項にも現はれる. A 型重複は次に述べる結合法則の不一致の結果を説明する爲に見出された現象であつて, 理論的に Hund, Kronig, Van Vleck 等に依りて論ぜられてゐる.

(4) 結合法則

前節迄述べた所は, Fortrat 圖式に於ける R, Q, P 枝の生成を説明する爲に, 第四圖の如き廻轉水準を假定する必要がある事を述べた. 次に此の如き分子構造の假定の下に, 帯線の波数間の關係を調べて見よう.

帯線の波数は, 二の廻轉水準間のエネルギー差によつて與へられる. 今廻轉量子数 K なる廻轉水準の項値 (廻轉エネルギーを波数單位にて表はしたものを) $F(K)$ を以て表はす. 然る時は選擇律(4)に依りて $R_{1,2}, Q_{1,2}, P_{1,2}$ 枝の帯線の波数を次の如く表はす事が出来る.

$$\left\{ \begin{array}{l} R_1(K) = \nu_1^0 + F_1'(K+1) - F_{1B}''(K) \dots\dots\dots (6a) \\ Q_1(K) = \nu_1^0 + F_1'(K) - F_{1A}''(K) \dots\dots\dots (6b) \\ P_1(K) = \nu_1^0 + F_1'(K-1) - F_{1B}''(K) \dots\dots\dots (6c) \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} R_2(K) = \nu_2^0 + F_2'(K+1) - F_{2B}''(K) \dots\dots\dots (7a) \\ Q_2(K) = \nu_2^0 + F_2'(K) - F_{2A}''(K) \dots\dots\dots (7b) \\ P_2(K) = \nu_2^0 + F_2'(K-1) - F_{2B}''(K) \dots\dots\dots (7c) \end{array} \right.$$

但し $F'(K)$ 及 $F''(K)$ は夫々勵起及正規状態の廻轉項を表はし, K 値は凡て正規状態の K'' 値を表はすものとする. 又 $\nu_{1,2}^0$ は $F'=F''=0$, 即ち分子が全然廻轉運動を静止せる際の假想的な (實現しない) 帯線の波数にて, 是を帯の原點と稱する.

次に (6a) と (6b) との差をとれば

$$\begin{aligned} R_1(K) - Q_1(K) &= F_1'(K+1) - F_1'(K) + \{F_{1A}''(K) - F_{1B}''(K)\} \\ &= \Delta_1 F_1'(K + \frac{1}{2}) + \varepsilon_1(K) \dots\dots\dots (8) \end{aligned}$$

但し次の如く置く。

$$\begin{cases} \Delta_1 F_1'(K + \frac{1}{2}) \cong F_1'(K+1) - F_1'(K) \\ \varepsilon_1(K) \cong F_{1A}''(K) - F_{1B}''(K) \end{cases}$$

第四圖を参照すれば、(8)式に於ける $\Delta_1 F_1'(K + \frac{1}{2})$ は、勵起状態 ($^2\Sigma$) に於ける相隣る二の廻轉水準間の間隔を表はし、又 $\varepsilon_1(K)$ は正規状態 ($^2\Pi$) に於ける A 型重複の隔りを表はしてゐる事が分る。 ε_1 は非常に小さいから $\Delta_1 F_1$ に對して考へに入れなければ、(8)式は正規状態には全く關係なく、勵起状態に於ける廻轉水準間の間隔のみを獨立的に表はしてゐる事になる。

次に又 (6b) と (6c) との差を取れば

$$\begin{aligned} Q_1(K) - P_1(K) &= F_1'(K) - F_1'(K-1) - \{F_{1A}''(K) - F_{1B}''(K)\} \\ &= \Delta_1 F_1'(K - \frac{1}{2}) - \varepsilon_1(K) \dots\dots\dots (9) \end{aligned}$$

但し

$$\begin{cases} \Delta_1 F_1'(K - \frac{1}{2}) \cong F_1'(K) - F_1'(K-1) \\ \varepsilon_1(K) \cong F_{1A}''(K) - F_{1B}''(K) \end{cases}$$

(9)式も亦(8)式と同様に勵起状態に於ける廻轉水準間の間隔を遊離し得てゐる。

之と同様に (7a), (7b), (7c) に就ても、次の (8a) 及 (9a) 式を得る。

$$\begin{aligned} R_2(K) - Q_2(K) &= F_2'(K+1) - F_2'(K) + \{F_{2A}''(K) - F_{2B}''(K)\} \\ &= \Delta_2 F_2'(K + \frac{1}{2}) + \varepsilon_2(K) \dots\dots\dots (8a) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Q_2(K) - P_2(K) &= F_2'(K) - F_2'(K-1) - \{F_{2A}''(K) - F_{2B}''(K)\} \\ &= \Delta_2 F_2'(K - \frac{1}{2}) - \varepsilon_2(K) \dots\dots\dots (9a) \end{aligned}$$

但し

$$\begin{cases} \Delta_2 F_2'(K + \frac{1}{2}) \cong F_2'(K+1) - F_2'(K) \\ \Delta_2 F_2'(K - \frac{1}{2}) \cong F_2'(K) - F_2'(K-1) \\ \varepsilon_2(K) \cong F_{2A}''(K) - F_{2B}''(K) \end{cases}$$

斯くの如く帯線の波数間の關係より勵起状態に於ける相隣る二の廻轉水準間の間隔を遊離し得る事が出来る。之を結合法則 (Combination principle) と稱して帶の微細構造分析には基礎的な法則である。次に $\lambda 2608$, 2875 及 3428 の三帶に就て、 $R_1(K) - Q_1(K)$, $R_2(K) - Q_2(K)$, 及び $Q_1(K) - P_1(K)$, $Q_2(K) - P_2(K)$ の値を示せば第三表¹³⁾の通りである。

第三表 結合法則

(其 一)

$R_1(K) - Q_1(K)$				$R_2(K) - Q_2(K)$			
K	$\lambda 2608$	$\lambda 2875$	$\lambda 3428$	K	$\lambda 2608$	$\lambda 2875$	$\lambda 3428$
1	61.3	61.5	67.4	1	60.8	60.7	67.2
2	91.1	91.7	101.4	2	90.9	90.5	99.6
3	121.5	122.9	136.0	3	121.3	121.0	134.8
4	150.2	151.6	168.9	4	151.6	151.8	168.0
5	183.0	183.2	202.6	5	181.5	181.5	201.8

(但し K=6~12 省略す)

(其 二)

$Q_1(K) - P_1(K)$				$K_2(K) - Q_2(K)$			
K	$\lambda 2608$	$\lambda 2875$	$\lambda 3428$	K	$\lambda 2608$	$\lambda 2875$	$\lambda 3428$
1	30.3	30.4	34.1	1	—	—	(34.3)
2	60.4	61.0	67.7	2	61.0	61.2	68.5
3	91.0	90.5	101.1	3	91.5	92.6	100.9
4	119.2	121.9	134.3	4	121.5	122.1	133.9
5	150.7	150.4	167.1	5	152.2	152.2	168.3

〔但し K=6~16 省略す〕

第三表(其一)及(其二)を比較すれば、次の関係が存在する事が明かになる。

$$R_1(K) - Q_1(K) = Q_1(K+1) - P_1(K+1) \quad (10)$$

$$R_2(K) - Q_2(K) = Q_2(K+1) - P_2(K+1) \quad (10a)$$

然るに K 値が大となる程、(10) 及 (10a) の等式は成立し難くなる。斯くして結合法則の不一致の事實より、A 型重複の存在が見出されたのである。今(8)及(9)の二式より實際に(10)の關係式を導いて見ると、結局(10)の左邊に $\varepsilon_1(K) + \varepsilon_1(K+1)$ なる項を加へねばならない事が分る。(10a)に就ても同様である。

第三表に於ける三の帯の中、最初の二の帯($\lambda 2608$ 帯と $\lambda 2875$ 帯)に就て見ると、是等の二帯は $R_1(K) - Q_1(K)$ 等の値を凡て共通に有してゐる。是れ即ち最初の項の廻轉水準間の間隔が兩帯に於て全く相等しい事實を表はしてゐるもので、之等の二帯は共通の振動状態から轉移したものである事が分る。實際に $\lambda 2608$ 及 $\lambda 2875$ 帯は夫々振動状態 $(v'=2) \rightarrow (v''=0)$ 及び $(v'=2) \rightarrow (v''=1)$ なる轉移に相當する帯にて最初の振動状態 $v'=2$ を共有してゐるのである(第五表参照)。斯くの如く一般に結合法則を應用して、或る帯系に屬する多數の帯の中より、共通の振動状態を初項として共有する數個の帯のみを選出する事が出来る。

結合法則は亦、正規状態に就ても勵起状態に於けると同様に適まる。即ち(6a)と(6b)式に依り次式を得る。

$$R_1(K-1) - Q_1(K) = F_{1A}''(K) - F_{1B}''(K-1) \quad (11)$$

同様に $R_2(K-1) - Q_2(K) = F_{2A}''(K) - F_{2B}''(K-1) \quad (11a)$

又(6b)と(6c)式とに依り

$$Q_1(K) - P_1(K+1) = F_{1B}''(K+1) - F_{1A}''(K) \quad (12)$$

同様に $Q_2(K) - P_2(K+1) = F_{2B}''(K+1) - F_{2A}''(K) \quad (12a)$

是等の式は勵起状態とは全く關係無く、只正規状態(終項)に於ける廻轉水準間の間隔を表はしてゐる。第四表に於て前例の三帯に就て、 $R_1(K-1) - Q_1(K)$ 等の値を掲げる。是等三帯の中の二帯 $\lambda 2875$ と $\lambda 3428$ 帯は、其の終項の廻轉水準間の間隔を共通に有してゐる事が分る。實際に於て之等の二帯は夫々 $(v'=2) \rightarrow (v''=1)$ 及び $(v'=0) \rightarrow (v''=1)$ なる振動状態間の轉移に依るもので(第五表参照)、正規状態に於ける $v''=1$ なる振動状態を共有してゐる。

斯くの如くして結合法則の應用に依り、或る帯系に屬する總ての帯の中より、同一の初項或は同一の終項を共有する幾つかの帯群(之を帶級數と云ふ)を選び出す事が出来れば、それにて帯の振動分析は完了した事になる。又或る未知の帯が、果して其の分子の帯系に屬してゐるか否

第四表 結合法則

(其 一)

$R_1(K-1)-Q_1(K)$				$R_2(K-1)-Q_2(K)$			
K	$\lambda 2608$	$\lambda 2875$	$\lambda 3428$	K	$\lambda 2608$	$\lambda 2875$	$\lambda 3428$
2	84.0	81.1	80.5	2	61.1	58.5	57.8
3	118.4	115.1	113.9	3	100.8	96.1	97.3
4	153.1	148.0	148.5	4	140.2	134.0	134.6
5	190.1	181.9	181.9	5	178.3	172.2	172.1
6	225.3	217.0	217.1	6	217.0	207.8	208.2

〔但 $K > 6$ 省略〕

(其 二)

$Q_1(K)-P_1(K+1)$				$Q_2(K)-P_2(K+1)$			
K	$\lambda 2608$	$\lambda 2875$	$\lambda 3428$	K	$\lambda 2608$	$\lambda 2875$	$\lambda 3428$
1	83.0	80.6	80.2	1	61.0	59.0	58.9
2	117.5	113.9	114.1	2	101.8	98.2	97.8
3	152.4	147.0	147.2	3	140.6	135.1	134.4
4	187.6	180.7	180.8	4	178.6	172.6	171.9
5	222.7	214.0	214.1	5	216.5	207.9	206.4

〔但 $K > 5$ 省略〕

かを確かめるには、未知の帯の微細構造分析を行ひ結合法則の助をかりて其帯の水準間隔が、既知の分子の終項乃至初項の廻轉水準間の間隔に一致するか否かを見るのである。

(5) 分子恒数の計算

帯線の波数間の関係より、分子の慣性能率及び原子核間の距離が計算出来る。次に其の計算法の概略を述べよう。

前節に於て、廻轉量子数 K なる廻轉項の項値を簡単に $F(K)$ を以て代用したが、 $F(K)$ は實は (13) の如き表現式を有するものである。⁽¹⁰⁾

$$F(K) = B_v[K(K+1) - J^2 + \bar{G}^2] + f(K, J-K) + \phi_1(K, J) + D_v K^2(K+1)^2 + \dots \quad (13)$$

(13) 式に於て第二項 $f(K, J-K)$ はスピン重複を表はす項にて、 $J = K \pm \frac{1}{2}$ を代入する事によつて、 $f(K, -\frac{1}{2})$ 及 $f(K, +\frac{1}{2})$ なる二成分を得る。Σ 項に於ては簡単に次の如く省略し得。

$$f(K, -\frac{1}{2}) = -r \frac{K+1}{2}; \quad f(K, +\frac{1}{2}) = r \frac{K}{2} \quad \dots \quad (14)$$

茲に r は恒数 (OH, $r=0.216$) である。第三項 $\phi_1(K, J)$ は A 型重複に相當し、一定の K 及 J に對し僅かに値を異にする $\phi_a(K, J)$ 及 $\phi_b(K, J)$ なる二値をとる。但し Σ 項に於ては A 型重複は存しないから、この二の値は互に相一致して、次の如く表はせる。

$$\phi_1(K, J) = -\delta K(K+1) \dots \quad (15)$$

茲に δ は小さい恒数である。又第一項及第四項に於ける B_v 及 D_v は分子の慣性能率に關係を有する分子恒数にて、是等を求める事が次の目的である。 (\bar{G}^2) は茲では特に必要はないが、電子軌道角運動量の分子軸に直角な方向の成分を表はしてゐる。

次に簡単の爲、OH 分子の勵起状態 (Σ 項) に就ての計算を述べよう。 Σ 項に於ては(13)式に於て $A=0$ である。今(14)及(15)を(13)式に代入すれば次の二式を得る。

$$F_1(K) = B_v[K(K+1) + \overline{G^2}] + \gamma \frac{K}{2} - \delta K(K+1) + D_v K^2(K+1)^2 + \dots (16)$$

$$F_2(K) = B_v[K(K+1) + \overline{G^2}] - \gamma \frac{K+1}{2} - \delta K(K+1) + D_v K^2(K+1)^2 + \dots (16a)$$

$F_1(K)$ 及 $F_2(K)$ の平均値を $F_{12}(K)$ にて表はせば

$$F_{12}(K) = B_v^* [K(K+1) + \overline{G^2}] - \frac{\gamma}{4} + D_v K^2(K+1)^2 + \dots (17)$$

となる。茲に $B_v^* \equiv B_v - \delta$ と置く

(17)式に於て、 K の代りに $(K+1)$ 及 $(K-1)$ を夫々代入し、其等の差をとれば

$$F_{12}(K+1) - F_{12}(K-1) = 4B_v^* (K + \frac{1}{2}) + 8D_v (K + \frac{1}{2})(K^2 + K + 1)$$

然るに第四圖に依りて明かな如く勵起状態に於ける $F_{12}(K+1) - F_{12}(K-1)$ は、 $R_{12}(K)$ と $P_{12}(K)$ との差に等しい。 $(R_{12}(K))$ は、 $R_1(K)$ と $R_2(K)$ との平均値、 $P_{12}(K)$ に就ても同様、即ち

$$F_{12}(K+1) - F_{12}(K-1) = R_{12}(K) - P_{12}(K)$$

随つて R 枝と P 枝の帯線の波数の間に、次の關係式が成り立つ。

$$R_{12}(K) - P_{12}(K) = 4B_v^* (K + \frac{1}{2}) + 8D_v (K + \frac{1}{2})(K^2 + K + 1) \dots (18)$$

$R_{12}(K) - P_{12}(K)$ の値は、第三表に依りて實驗的に與へられる。随つて是等の値を用ひ最小自乗法に依りて恒數 B_v^* 及 D_v を求める事が出来る。即ち帶分析によりて得られるものは B_v^* であつて B_v と僅かに相異してゐる。今後便宜上之を B_v と記す。 D_v は B_v に較べて非常に小さい恒數にて、茲にて餘り重要ではない。

B_v は振動量子數 v の函數にて、各振動状態に於て多少異なる値をとる。即ち

$$B_v = B_0 - a(v + \frac{1}{2}) + \dots (19)$$

にて表はせる。茲に B_0 は分子振動が全く靜止せる理想的状態の分子恒數にて、 a は振動状態に無關係の小さい恒數である。 B_0 は理論上次の表現式を有する。

$$B_0 = h/8\pi^2 c I_0 \dots (20)$$

茲に I_0 は分子の慣性能率(分子振動の靜止せる際の)を表はし、 h 及 c は夫々プランク恒數及真空中の光速である。之等に實際の値を代入して計算すれば

$$B_0 = 27.70 \times 10^{-40} / I_0 \dots (20a)$$

となる。(20a)式に依りて、 B_0 を知れば分子の慣性能率 I_0 を計算し得る。

又二原子の有効質量を $\mu (= \frac{M_1 M_2}{M_1 + M_2})$ 、 M_1 及 M_2 は二原子の質量)とし、平衡位置に於ける二原子核間の距離を r_0 とすれば

$$I_0 = \mu r_0^2 \dots (21)$$

(21)式に依りて、原子間距離 r_0 を算出し得る。

例へば OH 分子の勵起状態 (Σ) に於ける恒數の値を掲ぐれば

$$B_v' = 17.383 \text{ cm}^{-1}, \alpha' = 0.860 \text{ cm}^{-1}, I_0' = 1.591 \times 10^{-40} \text{ gr cm}^2, r_0' = 1.009 \times 10^{-8} \text{ cm.}$$

(勵起状態には ' を付け、正規状態には '' を付ける)。

次に OH 分子の正規状態 (Π) に就ても亦同様な恒數の値が得られるが、 Π 状態に於ける計算は既述の Σ 状態に於ける如くに簡單には行かない。故に審しい計算法は省略して結果のみ

掲ぐれば

$$B_0'' = 19.025 \text{ cm}^{-1}, a'' = 0.724 \text{ cm}^{-1}, I_0'' = 1.454 \times 10^{-10} \text{ gr cm}^2, r_0'' = 0.964 \times 10^{-8} \text{ cm}.$$

を得る。²⁾

今勵起及正規状態の分子恒数を比較すれば、 $I_0' > I_0''$ であり、随つて $B_0' < B_0''$ である。これは帯スペクトルの量する方向と密接な関係があり、概して帯スペクトルが赤の方向（長波長側）に量する時は $B_0' < B_0''$ で (OH, NH, CH 紫外, CN 赤, I_2 , B_{r_2} , Cl_2 帯等)、紫の方向（短波長側）に量する時は $B_0' > B_0''$ である (C_2 , CH 紫, CN 紫, CaH, MgH 帯等)。

斯くの如くにして帯スペクトルに微細構造分析を施せば、一般に OH 分子に限らず總ての二原子分子に對して、其の慣性能率と核間距離とを算出し得る。例へば本文の最初、第一表に於て數種の水素化物分子の正規状態に於ける I_0 及 r_0 の値を掲げた如くである。

以上述べた所が帯の微細構造分析の概要である。此の方面に就て書かれた書物は W. Jevons, Report on Band-Spectra of Diatomic Molecules, (1932); R. S. Mulliken, Reviews of Modern Physics, Vol. 2, 3, 4. (1930~1932); H. Sponer, Molekülspektren und ihre Anwendung auf die chemische Probleme, II. Band (1936) 等が比較的新しい。興味を有せられる讀者は就て見られたい。又種々の分子の分子恒数に關する表は、上述の Jevons (1932) 及 Sponer, I. Band (1935) に載つてゐる。

[III] OH 帯の振動分析

(1) 振 動 分 析

OH 分子はその重心を通り分子軸に垂直なる直線の周りに廻轉運動を行ふ他に、分子軸に沿ふて O 及 H 二原子は互に振動を行つてゐる。前章に於ては帯の微細構造分析の手段に依つて、OH の廻轉運動に關する分子構造を明かに爲し得た。次に本章に於ては振動分析の方法に依つて、分子振動に關する構造を述べようと思ふ。尙本章に就ては、 Cl_2 分子の振動分析に關する前紹介論文¹⁾を参照されたい。

廻轉エネルギーと同様に分子の振動エネルギーも亦量子化せられてゐるが故に、各振動状態を表はすに量子数を用ゐる事が出来る。 v' 及 v'' を以て夫々分子の勵起及正規状態の振動量子数とする。前章 ([II], (4)) に於て述べた如く結合法則を併用する事に依つて、OH 帯系に屬する帯の中、其の初項の振動状態を共有する帯群、及び終項の振動状態を共有する帯群を見出し得る。斯くして第五表の如き振動分析表を作り上げる事が出来る。

第五表 OH 帯頭の波長 (Å)

(a) D. Jack,¹⁵⁾ (b) H. L. Johnston, D. H. Dawson & M. K. Walker,¹⁶⁾ (c) K. Chamberlein & H. B. Cutter,¹⁶⁾ (d) T. Tanaka, Z. Koana & M. Siraisi¹⁷⁾ ¹³⁾ に依る。

$v' \backslash v''$	0	1	2	3	4
0	3064 (a)	3428 (a)			
1	2811 (a)	3122 (a)	3484 (b)		
2	2608 (a)	2875 (a)	3185 (b)		
3	2444 (c)	2677 (c)	2945 (d)	3254 (d)	
4		2517 (d)	2753 (d)	3022 (d)	3331 (d)

²⁾Σ

第五表は OH 帯系に属する總ての帯の帯頭の波長 (\AA) を, 振動量子数 v' 及 v'' に従つて配列したものである。横列は v'' 帯級数にて初の振動状態を共有し, 縦列は v' 帯級数にて終の振動状態を共有する。イタリック字體の帯は第三表及第四表に例證したものを表はしてゐる。之迄に見出されてゐる帯は, 僅かに $v''=4$ 及 $v'=4$ 迄である。

OH 帯の原点の波数は次式にて表はす事が出来る。¹³⁾

$$\nu_0 = 32401.9 + 3083.22v' - 94.25v'^2 - 0.967v'^3 \\ - 3649.05v'' + 79.65v''^2 + 1.000v''^3 \dots\dots\dots (22)$$

或は

$$\nu_0 = 32681.16 + 3176.74(v' + \frac{1}{2}) - 92.80(v' + \frac{1}{2})^2 \\ - 0.967(v' + \frac{1}{2})^3 - 3727.95(v'' + \frac{1}{2}) + 78.15(v'' + \frac{1}{2})^2 \\ + 1.000(v'' + \frac{1}{2})^3 \dots\dots\dots (23)$$

(22) は, (23) 中の $(v + \frac{1}{2})$ の因數を單に v にて置き代へた簡易式である。計算には此方が便利である。理論的には (23) 式を用ゐる。式中 $(v + \frac{1}{2})$, $(v + \frac{1}{2})^2$ 及 $(v + \frac{1}{2})^3$ の各係數は夫々次の如き意味を有してゐる。

$$\omega_e' = 3176.74, \quad x_e' \omega_e' = 92.80, \quad y_e' \omega_e' = -0.967, \\ \omega_e'' = 3727.95, \quad x_e'' \omega_e'' = 78.15, \quad y_e'' \omega_e'' = -1.000.$$

ω_e , $x_e \omega_e$ 及 $y_e \omega_e$ は分子振動に關する重要な分子恒數である。¹⁴⁾

分子解離熱は, 是等の ω_e 及 $x_e \omega_e$ 等の分子恒數によりて求める事が出来る。即ち解離熱 D_e は

$$D_e = \frac{\omega_e^2}{4x_e \omega_e} \dots\dots\dots (24)$$

にて近似的に求め得られるが, 此値は甚だ不正確である。従つて Birge 及 Sponer の方法¹⁵⁾ に依れば

$$D_e' = 2.931 \text{ volt} = 67.5 \text{ kcal}, \\ D_e'' = 4.459 \text{ volt} = 102.0 \text{ kcal}.$$

を得る。 D_e は分子振動が靜止せる理想的状態より測定した理論的解離熱である。 D_e より零度振動エネルギーだけ少ない D_0 を求むれば

$$D_0' = 2.737 \text{ volt} = 63.0 \text{ kcal}, \\ D_0'' = 4.230 \text{ volt} = 97.5 \text{ kcal}.$$

D_0 は實用的分子解離熱である。然し Birge 及 Sponer の方法に依る時は, 長い外挿法を必要とし, 餘り正確な値は期し得ない。なんとすれば v' 及 v'' 値が僅かに 4 迄しか見出されてゐないからである。若し特に v' 値が相當高い振動状態迄見出され得たならば, OH の分解熱は一層正確に決定する事が出来るであらうと思はれる。

(2) OH 分子の $U(r)$ 曲線

以上の廻轉分析及び振動分析の結果により得られた諸恒數を用ゐて, Morse 函數に依りて分子の原子核間距離 r に對する位置エネルギー U の曲線即ち $U(r)$ 曲線を引く事が出来る。Morse 函數は次の如くである。¹⁾

